

(54) NANO-SIZED CALCIUM CARBONATE( $\text{CaCO}_3$ ) DISPERSED IN WATER AND PREPARATION METHOD THEREOF

(57) Abstract

PURPOSE: A nano-sized calcium carbonate( $\text{CaCO}_3$ ) dispersed in water is provided, which has stability during diluting, heating and long-term by adsorbing polymer dispersant to the surface of ground  $\text{CaCO}_3$ . CONSTITUTION: The  $\text{CaCO}_3$ -dispersed solution is prepared by the following steps of: mixing 100pts.wt. of water, 1-50pts.wt. of  $\text{CaCO}_3$ (0.001-10micrometer size) and 0.1-20pts.wt. of polymer dispersant; putting microbeads(0.1-3mm size), made of glass,  $\text{ZrO}_2$ , Zr,  $\text{TiO}_2$  or  $\text{CeO}_2$ , to the  $\text{CaCO}_3$  solution; milling mixtures in a metal or  $\text{TiO}_2$ (or  $\text{CeO}_2$ )-coated vessel(9) with an disk-shaped impeller(7) at a rate of 500-2000rpm, wherein the impeller reduces heat formed in stirring to prevent dispersed  $\text{CaCO}_3$  from agglomerating. The polymer dispersant having carboxylic group, 1-700 of degree of polymerization and 3,000-80,000 of molecular weight, is acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, alpha-hydroxyacrylic acid, crotonic acid, homopolymer thereof or copolymer thereof.

# (19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup> C01F 11/18	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년11월21일 10-0529363 2005년11월10일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-0035994	(65) 공개번호	10-2004-0105291
(22) 출원일자	2003년06월04일	(43) 공개일자	2004년12월16일

(73) 특허권자	주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자	박광민 대구광역시북구구암동그린빌4단지412동1104호  전희주 대전광역시유성구전민동세종아파트105동1406호  박현규 대전광역시서구둔산2동동지아파트106동206호  신세현 충청남도공주시정안면광정리129
(74) 대리인	유미특허법인

심사관 : 이동원

## (54) 탄산칼슘 나노 수중 분산액 및 이의 제조방법

### 요약

본 발명은 탄산칼슘 나노 수중 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 (a) 물 100 중량부; (b) 탄산칼슘 1 내지 50 중량부; 및 (c) 고분자 분산제 0.1 내지 20 중량부를 포함하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 탄산칼슘 나노 수중 분산액은 수용액상의 고분자 분산제가 분쇄된 탄산칼슘 표면에 흡착되어 희석에 대한 안정성, 가열에 대한 안정성 및 시간 경과에 대한 안정성이 우수하고 또한 95 ℃까지 승온시켜도 안정한 나노 사이즈의 입자 크기를 유지한다.

대표도

도 1

색인어

탄산칼슘 나노 수중 분산액, 마이크로비드

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 분쇄기구도이다.

\*도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명\*

1. 분쇄기구 3. 모터

5. 축 7. 임펠러

9. 용기

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 탄산칼슘 나노 수중 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수용액상의 고분자 분산제가 분쇄된 탄산칼슘 표면에 흡착되어 회석에 대한 안정성, 가열에 대한 안정성 및 시간 경과에 대한 안정성이 우수하고 또한 95 °C까지 승온시켜도 안정한 나노 사이즈의 입자 크기를 유지하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

탄산칼슘은 제조 방법에 따라 크게 중질 탄산칼슘(Ground Calcium Carbonate: GCC)과 침강성 탄산칼슘(Precipitated Calcium Carbonate; PCC)으로 나뉘어 진다.

탄산칼슘은 가격이 낮으면서도 고 백색도, 불활성, 불연성 등의 우수한 특성을 가지고 있는 재료로서 고무, 플라스틱, 도료, 종이, 접착제 등의 무기 충전제로 널리 사용되고 있다.

제지 산업에서 탄산칼슘은 제지 공정에 사용되는 산의 잔류분을 제거하여 제지의 강도를 증가시키고 노화와 황변을 방지하는 효과가 있어 제지 표백 공정을 생략할 수 있는 환경 친화적 기능제로 이용된다.

특히 침강성 탄산칼슘(PCC)의 경우 입자 크기와 분포 조절이 용이하며 중량대비 체적이 커 천연 펄프 사용량을 줄일 수 있을 뿐 아니라 침강성 탄산칼슘이 사용된 제지는 제품의 불투명도와 백색도가 매우 우수한 것으로 알려져 있다.

최근에는 미국을 중심으로 온 사이트(on-site) 침강성 탄산칼슘(PCC) 공장을 건설함으로써 침강성 탄산칼슘(PCC)의 원가가 낮아져 점차 중질 탄산칼슘(GCC) 대신 침강성 탄산칼슘(PCC)을 선호하는 추세이다.

접착제 분야에서는 특히 지방산염으로 표면 코팅처리된 극미세 탄산칼슘을(ultrafine PCC, 입경 70 nm 이하) PVC 폴라스티졸에 고르게 분산시켜 자동차 코팅제로 사용되고 있다.

플라스틱 분야에서 탄산칼슘은 점도, 흐름성 조절, 치수 안정성 등을 부여하는 충전제로 사용되며 PVC, 폴리우레탄, PE, 에폭시 그리고 기타 폴리에스터 수지 등에 폭 넓게 사용되고 있다.

플라스틱 분야에서도 침강성 탄산칼슘(PCC)의 사용률이 연 8.4%로 빠르게 성장하고 있으며 특히 극미세 탄산칼슘의 경우 경질 PVC의 충격 보강 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 상기 극미세 탄산칼슘은 침강성 탄산칼슘(PCC)을 지방산염으로 표면 처리하여 매트릭스(matrix)와의 계면 접착력을 증대시키고 PVC 매트릭스(matrix) 내부에 극미세 탄산칼슘이 고르게 분산되어야 충격 보강 효과의 극대화를 기대할 수 있다.

특히 수지 내부에 고른 극미세 분산은 절대적으로 중요한 것으로 알려져 있다. 페인트와 코팅 산업에서는 탄산칼슘의 저렴한 가격으로 인한 매력과 제품 강도 향상을 위한 목적으로 사용되며 고명도와 광택이 요구되는 제품에는 2 마이크론 미만의 침강성 탄산칼슘(PCC)이 사용되고 일반용 제품에는 6마이크론 수준의 중질 탄산칼슘(GCC)이 사용된다. 이밖에도 탄산칼슘은 약품, 화장품, 가정용 세정제 등에 적용되고 있다.

분말상으로 사용되는 경우 탄산칼슘의 형상, 입도, 입도 분포가 기능성을 부여하는 기준이고 분산액으로 활용되는 적용예에서는 탄산칼슘 자체의 입도 뿐 아니라 매질 내 탄산칼슘의 분산 수준과 분산 안정성이 절대적으로 중요한 기술이고 특히 분산 수준이 극미세 나노 분산을 실현하는 경우 탁월한 기능을 발휘할 것으로 기대된다.

예를 들어 제지 산업에서 종래의 분산 한계를 초월하는 나노 수준의 분산 기술이 개발되면 분산된 탄산칼슘 입자 표면적이 크게 증가함에 따라 제지에 잔류하는 무기산 제거 효율이 극대화되고 최종제품의 백색도가 탁월하게 향상되며 중량대비 체적이 급격히 증가하므로 펄프 제조시 탄산칼슘 loading 양을 증가시켜 탄산칼슘의 중량대비 체적이 급격히 증가하므로 현재 천연 펄프대비 20% 수준인 탄산칼슘 양을 크게 증가시켜 천연 펄프의 사용량을 크게 줄일 수 있다.

나노 분산액은 또한 고명도와 고광택이 요구되는 용도에 적용이 가능하며 플라스틱 분야의 기능성 무기 충전제 복합재료에 활용되어 고광택과 백색도를 향상시키고 가공성과 기계적 물성 향상에도 뛰어난 효과를 부여할 것으로 기대된다.

탄산칼슘 분산제는 크게 무기 분산제와 유기 분산제로 분류된다. 무기 분산제는 피로포스페이트(pyrophosphate), 트리폴리포스페이트(tripolyphosphate), 트리메타포스페이트(trimetaphosphate), 테트라포스페이트(tetrametaphosphate), 헥사메타포스페이트(hexametaphosphate) 등의 인산계와 아연염 그리고 실리케이트 등이 있다. 그러나 무기 분산제는 분산 안정성이 취약하여 분산상이 지속되지 못하고 탄산칼슘이 침전하는 문제가 있다.

유기 분산제로는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 등의 폴리카르복실레이트계와 폴리말리에이트, PVA 등이 알려져 있다. 폴리카르복실레이트(polycarboxylate)가 주류를 이루고 있다. 고분자 분산제를 이용한 탄산칼슘의 수중 분산의 예로서 폴리아크릴레이트 나트륨염을 이용하여 1 마이크론 크기의 탄산칼슘 분산에 이용되고 있으나 0.1 내지 0.5 마이크론 크기의 탄산칼슘에 사용할 한 경우 분산안정성이 취약하고 점도가 높은 단점이 있다.

일본특허공개 소60-262,862에서 보고한 PVA 분산제는 분산 효율이 떨어질 뿐 아니라 분산 안정성 역시 취약하다. 말레익산 공중합체를 분산제로 사용한 예는 일본특허공개 소54-36166, 소53-144499, 미국특허 제4,175,066호, 미국특허 제4,519,920호, 미국특허 제4,555,557호 등에서 찾아볼 수 있는데, 탄산칼슘의 함량이 50% 이상인 분산액의 흐름성과 점도 특성을 보고하고 있을 뿐 탄산칼슘의 분산된 크기는 보고되어 있지 않다. 미국특허 제4,892,902호는 카르복실 작용기를 포함하는 고분자 분산제, 인산계 분산제, 음이온성 PVA를 혼합 사용한 예를 개시하고 있으며, 상기 언급한 특허와 같이 저점도와 분산 안정성을 추구한 예라 볼 수 있다.

본 발명은 종래의 분산기술로는 이를 수 없었던 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ ) 함량이 비교적 낮은 농도(50% 미만)의 탄산칼슘 나노 수중 분산액을 제조한 해당분야 최초의 기술적 성과를 내용으로 하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 수용액상의 고분자 분산제가 분쇄된 탄산칼슘 표면에 흡착되어 회색에 대한 안정성, 가열에 대한 안정성 및 시간 경과에 대한 안정성이 우수하고 또한 95 °C까지 승온시켜도 안정한 나노 사이즈의 입자 크기를 유지하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 또한 상기 탄산칼슘 나노 수중 분산액 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 물 100 중량부; (b) 탄산칼슘 1 내지 50 중량부; 및 (c) 고분자 분산제 0.1 내지 20 중량부를 포함하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액을 제공한다.

본 발명은 또한 (a) 물 100 중량부; 탄산칼슘 1 내지 50 중량부; 및 고분자 분산제 0.1 내지 20 중량부를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물에 마이크로비드(microbead)를 투입하여 교반하는 단계를 포함하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액 제조방법을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 탄산칼슘 나노 수중 분산액은 (a) 물 100 중량부; (b) 탄산칼슘 1 내지 50 중량부; 및 (c) 고분자 분산제 0.1 내지 20 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

또한, 상기 (b) 탄산칼슘은 일차 입자 크기가 0.001 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 중질 탄산칼슘 또는 침강성 탄산칼슘 어느 것이나 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 탄산칼슘 일차 입자의 크기가 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 나노 수중 분산액 제조하는 데 많은 시간이 소요되므로 바람직하지 않다.

또한, 상기 고분자 분산제의 첨가량은 탄산칼슘에 대하여 1 내지 20 중량%가 바람직하고, 5 내지 10 중량%가 더욱 바람직하다. 상기 고분자 분산제의 양이 탄산칼슘 대비 1 중량% 미만으로 사용하면 분산 입자의 크기가 약간 증가하여 100 nm 수준의 분산액을 제조할 수 있으며, 50 중량%를 초과하는 경우라도 우수한 분산효과를 보이거나 경제성과 차후 적용될 물질과의 영향 등을 고려하여 1 내지 50 중량%의 고분자 분산제를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 (c) 고분자 분산제는 카르복실산 작용기를 포함하고 중합도가 1 내지 700 이고 중량평균 분자량이 3,000 내지 80,000인 고분자가 바람직하다.

구체적으로 설명하자면 상기 (c) 고분자 분산제는 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 말레익산(maleic acid), 푸말산(fumaric acid), 이타콘산(itaconic acid),  $\alpha$ -히드록시아크릴산( $\alpha$ -hydroxyacrylic acid), 크로톤산(crotonic acid) 및 이의 염의 호모폴리머(homopolymer) 또는 이들의 공중합체 또는 상기 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 말레익산(maleic acid), 푸말산(fumaric acid), 이타콘산(itaconic acid),  $\alpha$ -히드록시아크릴산( $\alpha$ -hydroxyacrylic acid), 크로톤산(crotonic acid) 및 이의 염과 아크릴레이트(acrylates), 메타크릴레이트(methacrylates), 아크릴아미드(acrylamides), 아세테이트(acetates), 카바메이트(carbamates), 이미다졸(imidazoles), 스트렌(styrene), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene) 또는 비닐클로라이드(vinyl chloride)와의 공중합체 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명자들은 고분자 분산제, 탄산칼슘 및 물의 혼합물을 분쇄기구를 이용하여 탄산칼슘 입자들의 응집을 해소하고 분쇄하면 수용액상의 고분자 분산제가 분쇄된 탄산칼슘 표면에 흡착되어 안정화시킨 나노 분산액을 얻을 수 있음을 알았다. 또한, 상기 탄산칼슘 나노 수중 분산액은 실온에서 반영구적으로 분산 안정성을 유지하며 95  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켜도 수십 나노 크기의 분산성을 유지하므로 침강되지 않아 저장안정성이 우수하다.

상기 탄산칼슘 나노 수중 분산액의 입자 크기가 50 내지 80 nm인 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 (a) 물 100 중량부; 탄산칼슘 1~50 중량부; 및 고분자 분산제 0.1~20 중량부를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물에 마이크로비드(microbead)를 투입하여 교반하는 단계를 포함하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액 제조방법을 제공한다.

상기 마이크로비드의 재질은 탄산칼슘보다 경도가 높은 것으로서, 유리(glass), 지르코니아(zirconia), 지르콘(zircone), 티타니아(titania) 또는 세리아(ceria) 등이 바람직하다.

또한, 상기 마이크로비드의 입경은 0.1 내지 3 mm인 것이 바람직하다. 마이크로비드의 입경이 작을수록 미세입자로 분쇄하기 쉬우며 마이크로비드 입자의 밀도와 경도가 높을수록 분쇄효과가 탁월하여 분쇄시간과 입자크기를 줄일 수 있다.

밀링이 수행되는 용기 내벽은 티타니아 또는 세리아로 코팅 되어있어 마이크로비드를 이용한 분산 및 분쇄 중 용기 내벽의 마모 현상이 최소화 되도록 제작된 제품을 사용하는 것이 바람직하다.

도 2는 본 발명의 탄산칼슘 나노 수중 분산액 제조방법에 사용된 분쇄기구(1)를 나타낸 도면이다.

상기 분쇄기구는 모터(3), 축(5), 상기 축에 연결된 원반 모양의 임펠러(7), 금속 재질이거나 표면의 경도 향상을 위해 코팅이 되어 있는 용기(9)로 구성된다.

교반 모터(3)의 속도는 500 내지 2000 rpm이 바람직하다. 상기 교반 모터(3)의 속도가 500 rpm 미만이면 분산 및 분쇄에 소요되는 시간이 너무 장시간이므로 바람직하지 않고, 2000 rpm을 초과하면 분산 및 분쇄에 소요되는 시간은 단축되나 마이크로비드와 용기(9)의 손상에 의한 오염의 우려가 있어 바람직하지 않다.

상기 원반 모양의 임펠러(7)는 교반시 발생하는 열을 최소화하여 분산된 탄산칼슘의 재응집을 방지하는 효과가 있으며 축(5)의 길이가 길어질수록 에너지의 소모가 크므로 적당한 길이 이하로 유지하는 것이 바람직하고 원반의 지름은 용기(9)의 지름에 맞추어 마이크로비드들이 자유롭게 회전할 공간이 확보되어야 한다.

마이크로비드의 크기는 작을수록 미세입자로 분쇄하기 쉬우며 밀도와 경도가 높을수록 분쇄효과가 탁월하여 분쇄시간과 입자크기를 줄일 수 있다. 밀링이 수행되는 용기(9) 내벽은 티타니아 또는 세리아로 코팅 되어있어 마이크로비드를 이용한 분산 및 분쇄 중 용기(9) 내벽의 마모 현상이 최소화 되도록 제작된 제품을 사용하는 것이 바람직하다.

이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 탄산칼슘 나노 수중 분산액은 수용액상의 고분자 분산제가 분쇄된 탄산칼슘 표면에 흡착되어 회석에 대한 안정성, 가열에 대한 안정성 및 시간 경과에 대한 안정성이 우수하고 또한 95 ℃까지 승온시켜도 안정한 나노 사이즈의 입자 크기를 유지한다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

#### 분산액 제조

스테인레스 용기(SUS 재질, 직경 8 cm, 높이 12 cm, 용적 0.5 l)에 증류수 100 g, 탄산칼슘(벨기에/솔베이사, 상품명 SOCAL socal 31, 입도 70 nm) 15 g, 고분자 분산제(대한민국/태창물산, 상품명 TPA400) 0.75 g, 지름이 0.3 mm인 지르코니아 비드 50 g을 넣었다.

이 용기내의 혼합물을 직경이 5 cm인 디스크 모양의 임펠러가 장착된 교반기로 15 시간동안 1000 rpm으로 분쇄하여 분산액을 얻었다.

#### 입도 측정

상기 분산액을 Honeywell사의 Microtrac X100을 이용하여 (탄산칼슘의 굴절율은 1.48, 물의 굴절률은 1.33, 60초씩 3회 측정한 것을 평균함) 입경을 측정한 결과 부피평균 입도가 54 nm였다.

(실시예 2 내지 6)

분산액 2 내지 6은 탄산칼슘의 함량을 차례로 3, 5, 10, 20 및 30 g으로 변화시키고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 이들의 입도측정 결과 차례로 56, 60, 62, 67 및 65 nm였다.

(실시예 7)

분산액 7은 증류수를 사용하지 않고 슬러리상의 입도가 50 nm인 탄산칼슘을 100 g 사용하였고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 입도측정 결과 53 nm였다.

(실시예 8)

분산액 8은 탄산칼슘(동호칼슘사 제조, 입도 70 nm)을 사용하고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 이의 입도 측정 결과 62 nm였다..

(실시예 9)

분산액 9는 탄산칼슘(OMIYA사 제조, 입도 2.5 nm)을 사용하고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 이의 입도 측정 결과 70 nm였다.

(실시예 10 내지 11)

분산액 10 내지 11은 교반기의 속도를 각각 1500 및 2000 rpm으로 실험하였고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 입도 측정 결과 모두 54 nm였다.

(실시예 12 내지 13)

분산액 12 내지 13은 마이크로비드의 함량을 각각 30 및 70 g으로 하였고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 입도 측정 결과 차례로 55 및 56 nm였다.

(실시예 14 내지 15)

분산액 14 내지 15는 분산제의 함량을 각각 0.45 및 3 g 사용하였고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 입도 측정 결과 차례로 66 및 62 nm였다.

(실시예 16 내지 19)

분산액 16 내지 19는 분산제의 중량평균 분자량을 차례로 6000, 8000, 15000 및 30000 g/mol로 사용하였고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 입도 측정 결과 차례로 65, 67, 70 및 78 nm였다.

(실시예 20 내지 27)

분산액 20 내지 27은 분산제로서 하기 표 1에 나타난 것을 사용하였고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 입도 측정 결과 차례로 64, 56, 63, 6, 70, 54 및 66 nm였다.

[표 1]

실시예	상품명	단량체 성분	공중합체 조성	분자량(Mw)
20	TD4000	AA-MMA	70:30	5000
21	THC-F	AA-MMA	60:40	4000
22	SY-3000A	AA-아크릴아미드	70:30	5000
23	SY-3000B	AA-아크릴아미드	50:50	5000
24	CONC-30	AA-PEO	90:10	4000
25	-	AA-말레익산	60:40	4000
26	-	말레익산 무수물-PP	50:50	5000
27	-	말레익산 무수물- $\alpha$ -올레핀	50:50	5000

(실시예 28)

분산액 28은 지름이 0.5 mm인 유리비드를 이용하여 27 시간 분쇄하였고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 입도 측정 73 nm였다.

(실시예 29)

실시예 1의 비율로 동일한 재료를 총 5 l가 되도록 혼합한 후 일본 Shinmaru Enterprises사의 분산 기기인 Dyno-mill® KDL-pilot를 사용하여 2 시간 분쇄하여 분산액을 얻었고 입도 측정 결과 54 nm였다.

(실시예 30)

실시예 1과 동일한 재료를 프로필렌 용기에 담고 이를 paint shaker로 8시간 동안 적용하여 분산액을 얻었고 입도 측정 결과 72 nm였다.

(비교예 1)

증류수 100중량부에 탄산칼슘(벨기에/솔베이사 상품명 SOCAL social 31) 15 g 및 소듐 로릴 설페이트(sodium lauryl sulfate, SLS) 1.5 g을 실시예 1의 조건과 같이 분쇄하여 비교 분산액 1을 얻었고 입도는 4.55  $\mu\text{m}$ 였다.

(비교예 2 내지 5)

비교 분산액 2 내지 5는 설포네이트(sulfonate) 또는 설페이트기(sulfate group)를 포함하는 분산제(비교예 2: SDBS, 비교예 3: DOSS, 비교예 4: 폴리아크릴레이트(상표명: disperBYK180), 비교예 5: 폴리우트(상표명: EFKA4550))를 사용하였고 이외의 조건은 실시예 1을 따라 제조되었으며 입도 측정 결과 차례로 3.43, 3.25, 3.73 및 4.11  $\mu\text{m}$ 였다.

(비교예 6)

실시예 1과 동일한 재료를 자석 교반기가 장착된 용기에 넣고 8 시간동안 1000 rpm으로 교반하여 비교 분산액 6을 얻었고 입도는 3.12  $\mu\text{m}$ 였다.

(비교예 7)

실시예 1과 동일한 재료를 Fisher Scientific사의 sonic dismembrator로 30분간 분산한 결과 비교 분산액 7의 입도는 1.55  $\mu\text{m}$ 였다.

(비교예 8)

실시예 1과 동일한 재료를 한국 암스텍 코리아사의 Ultimizer로 8시간 분쇄한 결과 비교 분산액 8의 입도는 1.71  $\mu\text{m}$ 였다.

희석에 대한 안정성 시험

실시예 1에서 제조한 분산액을 10배 부피의 증류수로 희석한 분산액의 입도는 54 nm였다. 그러나 비교예 1에서 제조한 분산액을 10배 부피의 증류수로 희석한 분산액의 입도는 15.2  $\mu\text{m}$ 였다.

가열에 대한 안정성 시험

실시예 1에서 제조한 희석액을 60 °C에서 1, 3 및 5시간 동안 물에 증탕으로 가열한 분산액의 입도는 각각 64, 65 및 64 nm였다. 그러나 비교예 1에서 제조한 분산액을 60 °C에서 1, 3 및 5시간 동안 물에 증탕으로 가열한 분산액의 입도는 각각 5.7, 6.2 및 5.5  $\mu\text{m}$ 였다.

시간 경과에 대한 안정성 시험

실시예 1에서 제조한 분산액을 30일 동안 상온에서 보관한 분산액의 입도를 측정한 결과 58 nm였다. 그러나 비교예 1에서 제조한 분산액을 30일 동안 상온에서 보관한 분산액의 입도를 측정한 결과 27.5  $\mu\text{m}$ 였다.



따라서 상기 실험으로부터 본 발명의 탄산칼슘 나노 수중 분산액은 입자의 크기가 나노 사이즈로서 회석에 대한 안정성, 가열에 대한 안정성 및 시간 경과에 대한 안정성이 우수함을 알 수 있었다.

#### 발명의 효과

본 발명의 탄산칼슘 나노 수중 분산액은 수용액상의 고분자 분산제가 분쇄된 탄산칼슘 표면에 흡착되어 회석에 대한 안정성, 가열에 대한 안정성 및 시간 경과에 대한 안정성이 우수하고 또한 95 °C까지 승온시켜도 안정한 나노 사이즈의 입자 크기를 유지한다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

(a) 물 100 중량부;

(b) 탄산칼슘 1~50 중량부; 및

(c) 고분자 분산제 0.1~20 중량부를 포함하고, 입자 크기가 50 내지 80 nm인 탄산칼슘이 분산된 탄산칼슘 나노 수중 분산액.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 (b) 탄산칼슘은 일차 입자 크기가 0.001 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 중질 탄산칼슘 및 침강성 탄산칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액.

##### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 (c) 고분자 분산제는 카르복실산 작용기를 포함하고 중합도가 1 내지 700 이고 중량평균 분자량이 3,000 내지 80,000인 고분자인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액.

##### 청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 (c) 고분자 분산제는

아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 말레익산(maleic acid), 푸말산(fumaric acid), 이타콘산(itaconic acid),  $\alpha$ -히드록시아크릴산( $\alpha$ -hydroxyacrylic acid), 크로톤산(crotonic acid) 및 이의 염의 호모폴리머(homopolymer) 또는 이들의 공중합체

또는 상기 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 말레익산(maleic acid), 푸말산(fumaric acid), 이타콘산(itaconic acid),  $\alpha$ -히드록시아크릴산( $\alpha$ -hydroxyacrylic acid), 크로톤산(crotonic acid) 및 이의 염과 아크릴레이트(acrylates), 메타크릴레이트(methacrylates), 아크릴아미드(acrylamides), 아세테이트(acetates), 카바메이트(carbamates), 이미다졸(imidazoles), 스트렌(styrene), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene) 또는 비닐클로라이드(vinyl chloride)와의 공중합체

인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액.

##### 청구항 5.

삭제

**청구항 6.**

- (a) 물 100 중량부; 탄산칼슘 1~50 중량부; 및 고분자 분산제 0.1~20 중량부를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 혼합물에 마이크로비드(microbead)를 투입하여 교반하는 단계를 포함하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액 제조방법.

**청구항 7.**

제6항에 있어서, 상기 마이크로비드의 재질은 유리(glass), 지르코니아(zirconia), 지르콘(zircon), 티타니아(titania) 및 세리아(ceria)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액 제조방법.

**청구항 8.**

제6항에 있어서, 상기 마이크로비드의 입경은 0.1 내지 3 mm인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액 제조방법.

**청구항 9.**

제6항에 있어서, 상기 교반 속도는 500 내지 2000 rpm인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 나노 수중 분산액 제조방법.

도면

도면1

